

**RESIST COMPOSITION**

Patent Number: JP8044061  
Publication date: 1996-02-16  
Inventor(s): MATSUNO SHUGO; others: 02  
Applicant(s): NIPPON ZEON CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP8044061  
Application Number: JP19940193724 19940726  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03F7/038; G03F7/004; G03F7/023; G03F7/028; H01L21/027  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To obtain a high resolution resist compsn. by using narrow dispersion hydrogenated phenolic resin as an alkali-soluble resin.

**CONSTITUTION:** In a compsn. contg. an alkali-soluble resin, a crosslinking agent and a component which generates an acid by irradiation, narrow dispersion hydrogenated phenolic resin is used as the alkali-soluble resin add this resin is narrow dispersion partially hydrogenated phenolic resin. Narrow dispersion means that dispersity represented by wt. average mol.wt. (Mw)/number average mol.wt. (Mn) is narrow and the dispersity of the resin is 1.0-1.5, preferably 1.0-1.3. Known narrow dispersion hydrogenated phenolic resin may be used as the resin and it is obtd., e.g. by hydrogenating novolak resin or radical-polymerized polyvinyl phenol resin as usual and imparting narrow dispersity by fractionation.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-44061

(43) 公開日 平成8年(1996)2月16日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/038	5 0 5		
	7/004	5 0 3		
	7/023	5 1 1		
	7/028			

H 0 1 L 21/ 30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-193724

(22) 出願日 平成6年(1994)7月26日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 松野 修吾

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社内

(72) 発明者 阿部 信紀

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社内

(72) 発明者 田中 秀行

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社内

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物

(57) 【要約】

【目的】 新規な感放射線性レジスト組成物を提供する。

【構成】 アルカリ可溶性樹脂、架橋剤および放射線の照射により酸を発生する成分を含有する組成物であって、アルカリ可溶性樹脂が狭分散性の水素添加フェノール樹脂であることを特徴とするレジスト組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂、架橋剤および放射線の照射により酸を発生する成分を含有する組成物であって、アルカリ可溶性樹脂が狭分散性の水素添加フェノール樹脂であることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項2】 アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量(Mw)／数平均分子量(Mn)で表される分散度が1.0～1.5である請求項1記載のレジスト組成物。

【請求項3】 アルカリ可溶性樹脂が、芳香核の5～50%が水素添加された部分水素添加置換ポリビニルフェノール樹脂である請求項1または2記載のレジスト組成物。

【請求項4】 架橋剤がヘキサメトキシメチルメラミンである請求項1、2または3記載のレジスト組成物。

【請求項5】 ヘキサメトキシメチルメラミンの単核体純度が85%以上である請求項4記載のレジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体素子の微細加工用レジスト組成物に関し、さらに詳しくは、遠紫外線、クリプトンフルオライドレーザー光、X線、電子線などの照射によるパターン形成材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体素子を製造する場合、シリコンウエハ表面にレジストを塗布して感光膜を作り、放射線を照射して潜像を形成し、ついでそれを現像してネガまたはポジの画像を形成するリソグラフィ技術によって画像を得ている。ところで、IC、LSI、更にVLSIへと半導体の高集積化、高密度化、小型化、高速化が進むにつれ素子の微細加工に対する要求は高まり、現在では0.5μm以下の微細パターンを形成する技術が要求されている。しかしながら、近紫外線や可視光線を用いる従来のリソグラフィではこのような微細パターンの形成がきわめて困難であり、歩留りの低下も著しい。

【0003】 このため、波長350～450nmの近紫外線光を利用する従来のフォトリソグラフィに代えて、露光の解像度を高めるために、近紫外線より波長の短い遠紫外線(短波長紫外線)やクリプトンフルオライドレーザー(以下、KrFエキシマレーザーという)光などを用いるリソグラフィ技術が研究されている。従来の近紫外線光を利用するリソグラフィでは、基材高分子としてノボラック系樹脂が広く用いられている。しかし、ノボラック系樹脂は、遠紫外線やKrFエキシマレーザーのように波長の短い光を殆ど透過しないため、十分な感度が得られない、パターン形状が悪いといった問題点が知られている。また、最近の例として、より透過率を向上させることを目的とした水素化ポリビニルフェノール誘導体を基材高分子として用いる方法(例えば、特開平3-87746号公報)が知られている。こ

の改良によりパターン形状についてはだいぶ改善されているものの、より高度化しているレジストの要求特性、特に解像性に対しては、更なる改善が求められている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 かかる従来技術のもとで、発明者らは、前記の問題を解決すべく鋭意研究した結果、基材高分子として狭分散性の部分水素添加フェノール樹脂を用いると高い解像度のレジスト組成物が得られることを見だし、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 かくして本発明によれば、アルカリ可溶性樹脂、架橋剤および放射線の照射により酸を発生する成分(以下、PAGという)を含有する組成物であって、アルカリ可溶性樹脂が狭分散性の水素添加フェノール樹脂であることを特徴とするレジスト組成物が提供される。

【0006】 以下、本発明について詳述する。本発明で用いられるアルカリ可溶性樹脂は、狭分散性の部分水素添加フェノール樹脂である。本発明において狭分散性とは、重量平均分子量(Mw)／数平均分子量(Mn)

(以下、Mw/Mnという)で表される分散度が狭いものをいい、下限は通常1.0であり、上限は通常1.5、好ましくは1.3である。

【0007】 本発明で用いられる狭分散性の水素添加フェノール樹脂(以下、単に樹脂ということがある)は、周知のものを用いることができ、例えばノボラック樹脂やラジカル重合で得られるポリビニルフェノール樹脂を常法により水素添加したものを分別により狭分散化する方法、*t*-ブトキシシチレン等をリビング重合して得られる狭分散性ポリ*t*-ブトキシシチレンを脱保護して狭分散性ポリビニルフェノールとした後に水素添加する方法等により得られるものが挙げられる。通常、生産性の観点から狭分散性のポリマーを後から水素添加する方法による方が实际的である。このような樹脂の具体例としては、4-ビニルフェノール、3-ビニルフェノール、2-ビニルフェノール、2-メチル-4-ビニルフェノール、2-エチル-4-ビニルフェノール、3-メチル-4-ビニルフェノール、2-クロロ-4-ビニルフェノールなどの狭分散性のポリマーの部分水素添加物が挙げられる。

【0008】 また、上記のような樹脂の水素添加率は、上限は通常50%、好ましくは25%、より好ましくは15%であり、下限は通常1%、好ましくは3%、より好ましくは5%である。樹脂の分子量は、特に制限されるものではないが、解像度の点から上限は好ましくは100,000、より好ましくは20,000であり、下限は好ましくは1,000、より好ましくは2,000である。

【0009】 本発明において用いられる架橋剤は、活性

化放射線の照射によりプレンステッド酸またはルイス酸を形成する物質に由来する酸の存在下で架橋し、活性化放射線の照射部のアルカリ現像液に対する溶解性を低下させる物質であれば特に限定されるものではないが、炭素に結合するアルコキシ基（ $-COR$ ； $R$ =アルキル基）を有する物質やエポキシ基を有する物質が挙げられる。炭素に結合するアルコキシ基を有する物質の具体例としては、アルキルエーテル化メラミン樹脂、アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化ウレア樹脂、アルキルエーテル基含有フェノール系化合物などが挙げられる。なかでもヘキサメチルエーテル化メラミンを主成分とするメラミン樹脂やテトラアルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂は保存安定性が良好であることから好ましい。特にメラミン系架橋剤は、アルコール系またはエーテル系溶剤を用いる再結晶により容易に単核体の純度を向上させることが出来、単核体の純度が85%以上であるヘキサメトキシメチルメラミンを用いると高い感度得られ、極めて好ましい架橋剤として使用される。アルキルエーテル化ウレア樹脂のなかでは、モノメチロール尿素、ジメチロール尿素、トリメチロール尿素、ウロン化合物などのアルキルエーテル化合物が好ましく、トリメチロール尿素のアルキルエーテル化合物がより好ましい例である。アルキルエーテル基含有フェノール系化合物の具体例としては、特開平3-107162号公報第5頁右下欄下から3行目～第6頁左上欄下から第13行目に記載された一般式で記載されている化合物などが例示される。エポキシ基を有する物質の具体例としては、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールE系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ビスフェノールS系エポキシ樹脂、ノボラック系エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル系エポキシ樹脂；シクロヘキセンオキシド含有エポキシ樹脂、シクロデセンオキシド含有エポキシ樹脂、シクロペンテンオキシド含有エポキシ樹脂などの環式脂肪族エポキシ樹脂；グリシジルアクリレート系エポキシ樹脂、ポリグリシジルメタクリレート系エポキシ樹脂などのグリシジルエステル系エポキシ樹脂のほか、グリシジリアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂などが例示される。これらの架橋剤は、単独で使用しても2種類以上を混合して用いてもよい。これらの架橋剤の配合量は、本発明で用いる樹脂100重量部に対して下限は通常0.2重量部、好ましくは3重量部であり、上限は通常50重量部、好ましくは40重量部である。0.2重量部未満ではパターン形成が不可能となり、50重量部を超えると現像残が発生し易くなるなどの問題が生じ易くなる。

【0010】本発明において用いられるPAGは、活性化放射線により露光されるとプレンステッド酸またはルイス酸を発生する物質であれば特に制限はなく、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、キノンジアジド化合

物、 $\alpha$ 、 $\alpha$ ビス（スルホニル）ジアゾメタン系化合物、 $\alpha$ -カルボニル- $\alpha$ -スルホニルジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物など公知のものを用いることができる。オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウムトリフレートなどのスルホニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、オキシニウム塩などが挙げられる。

【0011】ハロゲン化有機化合物としては、ハロゲン含有オキサジアゾール系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセトフェノン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール系化合物、ハロゲン含有トリアゾール化合物、ハロゲン含有2-ピロン系化合物、その他ハロゲン含有ヘテロ環状化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素化合物、スルフェニルハライド化合物などが挙げられ、具体的には、トリス（2，3-ジブロモプロピル）ホスフェート、トリス（2，3-ジブロモ-3-クロロプロピル）ホスフェート、テトラブロモクロロブタン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブロモベンゼン、ヘキサブロモシクロドデカン、ヘキサブロモビフェニル、アリルトリブロモフェニルエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールAのビス（クロロエチル）エーテル、テトラブロモビスフェノールAのビス（プロモエチル）エーテル、ビスフェノールAのビス（2，3-ジクロロプロピル）エーテル、ビスフェノールAのビス（2，3-ジブロモプロピル）エーテル、テトラクロロビスフェノールAのビス（2，3-ジクロロプロピル）エーテル、テトラブロモビスフェノールAのビス（2，3-ジブロモプロピル）エーテル、テトラクロロビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールS、テトラクロロビスフェノールSのビス（クロロエチル）エーテル、テトラブロモビスフェノールSのビス（プロモエチル）エーテル、ビスフェノールSのビス（2，3-ジクロロプロピル）エーテル、ビスフェノールSのビス（2，3-ジブロモプロピル）エーテル、トリス（2，3-ジブロモプロピル）イソシアヌレート、2，2-ビス（4-ヒドロキシ-3，5-ジブロモフェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（2-ヒドロキシエトキシ）-3，5-ジブロモフェニル）プロパンなどのハロゲン系難燃剤やジクロロジフェニルトリクロロエタン、ペンタクロロフェノール、2，4，6-トリクロロフェニル 4-ニトロフェニルエーテル、2，4-ジクロロフェニル 3'-メトキシ-4'-ニトロフェニルエーテル、2，4-ジクロロフェノキシ酢酸、4，5，6，7-テトラクロロフタリド、1，1-ビス

(4-クロロフェニル)エタノール、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタノール、2, 4, 4', 5-テトラクロロジフェニルスルフィド、2, 4, 4', 5-テトラクロロジフェニルスルホンなどの有機クロロ系農薬などが例示される。

【0012】キノンジアジド化合物の具体例としては、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 1-ベンゾキノンジアジド-5-スルホン酸エステルのようなキノンジアジド誘導体のスルホン酸エステルや1, 2-ベンゾキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノ-1-ジアジド-6-スルホン酸クロライド、1, 2-ベンゾキノ-1-ジアジド-5-スルホン酸クロライド等のキノンジアジド誘導体のスルホン酸クロライドなどが挙げられる。

【0013】 $\alpha$ ,  $\alpha$ ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する $\alpha$ ,  $\alpha$ ビス(スルホニル)ジアゾメタンなどが挙げられる。 $\alpha$ -カルボニル- $\alpha$ -スルホニルジアゾメタン系化合物の具体例としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する $\alpha$ -カルボニル- $\alpha$ -スルホニルジアゾメタンなどが挙げられる。スルホン化合物の具体例としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有するスルホン化合物、ジスルホン化合物などが挙げられる。

【0014】有機酸エステルとしては、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルなどが挙げられ、有機酸アミドとしては、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、リン酸アミドなどが挙げられ、有機酸イミドとしては、カルボン酸イミド、スルホン酸イミド、リン酸イミドなどが挙げられる。

【0015】これらのPAGは、単独で使用しても2種類以上を混合して用いてもよい。これらのPAGの配合量は、本発明で用いる樹脂100重量部に対して下限は通常0.01重量部、好ましくは0.2重量部であり、上限は通常50重量部、好ましくは30重量部である。0.01重量部未満ではパターン形成が不可能となり、50重量部を超えると現像残が発生し易くなったり、パターン形状が悪化するなどの問題が生じ、いずれの場合もレジストの性能上好ましくない。

【0016】本発明において、前記樹脂、架橋剤及びP

AGを含有してなるレジスト組成物は、溶剤に溶解させて用いる。溶剤は、一般にレジスト組成物用の溶剤として使用されているものを用いることができ、具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類； $n$ -プロパノール、1-プロパノール、 $n$ -ブタノール、1-ブタノール、 $t$ -ブタノール。シクロヘキサノールなどのアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコールエーテル類； $\alpha$ 酸プロピル、 $\alpha$ 酸ブチル、 $\alpha$ 酸プロピル、 $\alpha$ 酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチルなどのエステル類；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチルなどのオキシカルボン酸エステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのプロピレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジエチレングリコール類；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの極性溶媒などが例示され、これらは単独または2種類以上を混合して用いてもよい。

【0017】更に本発明においては、添加剤としてレジスト組成物に一般に添加されているもの、例えば界面活性剤、保存安定剤、増感剤、ストリーション防止剤など相溶性のある添加剤を含有させることができる。

【0018】本発明のレジスト組成物は現像液として通常、アルカリ水溶液を用いるが、具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリの水溶液；エチルアミン、プロピルアミンなどの第一アミン類の水溶液；ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどの第二アミンの水溶液；トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第三アミンの水溶液；ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類の水溶液；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウ

7.

ムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウムヒドロキシドの水溶液などが挙げられる。また、必要に応じて、上記アルカリ水溶液にメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどの水溶性有機溶媒、界面活性剤、樹脂の溶解抑止剤などを添加することができる。

【0019】本発明のレジスト組成物は、上述のような樹脂、酸発生剤のほか必要に応じて低分子フェノール化合物誘導体や添加剤からなるものであり、通常これらを溶剤に溶解させたもののレジスト組成物溶液として用いられる。例えば、該溶液をシリコンウエハーなどの基板表面に常法により塗布した後、溶剤を乾燥除去することによりレジスト膜を形成することができ、このときの塗布法としては、特にスピンコーティングが賞用される。パターン形成のための露光は、遠紫外線やKrFエキシマレーザー、X線、電子線をレジスト膜へ照射することに行われ、更に熱処理（露光後バーク）を行うと、より高感度化することができる。

【0020】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、各例中の部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。

【0021】（合成例1）狭分散水素添加ポリビニルフェノール

①重合工程

p-tert-ブトキシスチレン50g（0.284mol）とTHF500mlを1リットル容量のフラスコに入れ、p-tert-ブトキシスチレン溶解後、-78℃に冷却、窒素気流下、n-ブチルリチウムの15% n-ヘキサン溶液を5.8g（0.0136mol）添加し、5時間攪拌した。その後室温に戻してメタノールを添加し、反応を停止させた後、反応液をメタノール中に注ぎ、析出した沈澱物を濾別、水洗後乾燥させて白色の重合体48.5gを得た。得られた重合体は、GPC分析

8

の結果、 $M_w=3,700$ 、 $M_n=3,300$ であり、 $M_w/M_n=1.12$ であった。また、この重合体を<sup>1</sup>H-NMRで分析したところ、t-ブチル基の存在が確認された。

【0022】②脱保護工程

次に、①で得られた重合体30gをTHF200mlに溶解させ、濃塩酸を少量添加した後、攪拌しながら10時間還流した。その後反応液を冷却し、冷却した反応液を水中に注ぎ、析出した沈澱物を濾別、水洗後乾燥して、11.8gの重合体を得た。得られた重合体は、 $M_w=2,500$ 、 $M_n=2,300$ であり、 $M_w/M_n=1.09$ であった。また、この重合体を<sup>1</sup>H-NMRで分析したところ、t-ブチル基のピークが消失しており、この工程で得られた重合体は、ポリビニルフェノールであることが確認された。

【0023】③水素添加工程

上記②で得たポリビニルフェノール10gをエタノール90gに溶解させ、オートクレーブ中で、ラネーニッケル0.8gを添加した。系内を窒素置換した後、水素圧を50Kg/cm<sup>2</sup>として30分間20℃に保ち、その後系内の温度を40℃に昇温させて5時間水素添加反応を行った。反応液を冷却後、ラネーニッケルを濾別、濾液を水中に注いだ。析出した沈澱物を濾別、水洗後乾燥し9.31gの重合体を得た。得られた重合体は、 $M_w=2,600$ 、 $M_n=2,350$ であり、 $M_w/M_n=1.11$ であった。また、この重合体を<sup>1</sup>H-NMRで分析したところ、水素添加率は12.1%と算出された。

【0024】（合成例2～4）分子量の違う狭分散水素添加ポリビニルフェノール

15% n-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液の量を2.9g（6.79mmol）、1.5g（3.51mmol）、0.71g（1.67mmol）とする以外は、合成例1と同様の方法により重合体を得た。合成例1～4で得られた重合体の分析結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

合成例	工程	Mw	Mn	Mw/Mn	水素添加率(%)
1	重合	3,700	3,300	1.12	12.1
	脱保護	2,500	2,300	1.09	
	水素添加	2,600	2,350	1.11	
2	重合	7,400	6,550	1.13	10.8
	脱保護	5,050	4,600	1.10	
	水素添加	5,200	4,650	1.12	
3	重合	13,800	11,900	1.16	9.6
	脱保護	9,400	8,250	1.14	
	水素添加	9,700	8,300	1.17	
4	重合	29,900	26,000	1.15	7.8
	脱保護	20,300	18,000	1.13	
	水素添加	21,000	18,400	1.14	

\*Mw, Mnはいずれもポリスチレン換算値である。

【0026】（実施例1～5、比較例1～3）上記合成例1～4で得た重合体または表2の分子量・Mw/Mn・水素添加率の水素添加ポリビニルフェノール100部、PAGとして2,4-ビス（トリクロロメチル）-6-フェニル- $\sigma$ -トリアジン1.7部、架橋剤として表2の純度のヘキサメトキシメチルメラミン15部、フッ素系界面活性剤0.01部を乳酸エチル330部に溶解させ、0.1 $\mu$ mのポリテトラフルオロエチレン製フィルター（ミリポア社製）で濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエハー上にスピコートした後、90℃で90秒間のベークを行うことに\*

\*より膜厚1.0 $\mu$ mのレジスト膜を形成した。このウエハーを遠紫外線照射装置PLA-521FA（キャノン社製）とテストマスクを用いて露光を行った。ついで、90℃で60秒間のベークを行った後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間の浸漬現象を行い、それぞれネガ型パターンを得た。実施例1～4および比較例1～2で得られた各レジスト膜の感度と解像度は表2に示す通りであった。

【0027】

【表2】

		重 合 体				架橋剤	評 価 結 果	
		合成例	Mw	Mw/Mn	水素添加率%	純度 (%)	E t h (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像性 (μm)
実 施 例	1	1	2,600	1.11	12.1	90	0.65	0.45
	2	2	5,200	1.12	10.8	87	0.60	0.45
	3	3	9,700	1.17	9.6	90	0.45	0.45
	4	4	21,000	1.14	7.8	90	0.40	0.45
	5	2	5,200	1.12	10.8	83	0.55	0.50
比 較 例	1	—	5,200	1.86	10.1	87	0.50	0.55
	2	—	5,200	1.86	10.1	83	0.55	0.60
	3	—	19,600	2.32	8.7	90	0.50	0.55

\*水素添加率の数字の単位は(%)。

【0028】（実施例6）架橋剤としてヘキサメトキシメチルメラミン（単核体純度85%以上；商品名「ニカラック」三和ケミカル社製）を用いる以外は実施例2と同様の方法によりレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエハー上にスピコートした後、90℃で90秒間のベークを行うことにより膜厚1.5 $\mu$ m

のレジスト膜を形成した。このウエハーを線描画装置（加速電圧30keV）を用いて描画を行った。ついで90℃で90秒間のベークを行った後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間の浸漬現象を行い、ネガ型パターンを得た。実施例1～4と同様に評価した結果、感度は6 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>、解像性は0.20 $\mu$ m

mであった。

【0029】(比較例4)樹脂として $M_w=5,200$ 、 $M_n=2,800$ 、 $M_w/M_n=1.86$ 、水素添加率10.1%の水素添加ポリビニルフェノールを使用した以外は、実施例5と同様の方法によりパターンを得、評価を行った。このレジスト膜の感度は $5.5\mu C/cm^2$ であったが、露光の適性化を行っても0.30 $\mu m$ のパターンまでしか解像しなかった。

【0030】実施例及び比較例の結果から、本発明のレジスト組成物は、高い解像度を実現することができ、更

に単核体純度の高いヘキサメトキシメチルメラミンを架橋剤として用いるとより高い解像度が得られることが判った。

【0031】

【発明の効果】かくして本発明によれば、パターン形成や解像度に優れたレジスト組成物が得られ、更に該レジスト組成物は遠紫外線光やKrFエキシマレーザー光のような短波長光を十分に透過するので、微細加工された半導体素子を得ることができる。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01L 21/027